

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-108143

(43)Date of publication of application : 25.04.1989

(51)Int.Cl.

C04B 35/00  
// A61L 27/00

(21)Application number : 62-264195

(71)Applicant : OLYMPUS OPTICAL CO LTD

(22)Date of filing : 20.10.1987

(72)Inventor : HAKAMAZUKA KOJI  
IRIE HIROYUKI

## (54) BETA-TCP SINTERED FORM AND PRODUCTION THEREOF

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain  $\beta$ -TCP(tricalcium phosphate) having excellent properties as an artificial aggregate or artificial fang, by pouring into a mold a slurry made up of calcined and ground synthetic TCP and an aqueous solution of ammonium polyacrylate, drying followed by sintering at high temperatures.

CONSTITUTION: First, tricalcium phosphate(TCP) is synthesized from  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  through the mechano-chemical process. Thence, this TCP is calcined at  $750^\circ \text{C}$  for 10hrs. followed by cooling and grinding into fine powder with a Ca/P ratio of 1.5 and size of  $<0.5\mu\text{m}$ . Said pulverized TCP is then incorporated with 10% aqueous solution of ammonium polyacrylate followed by mechanical mixing in a ball mill into a slurry. This slurry is poured into a gypsum mold and dried at room temperature into a form, which is then heated at  $1000\text{W}$   $1130^\circ \text{C}$  for 1hr with a rate of temperature rise of  $100^\circ \text{C/hr}$  to effect sintering, thus obtaining the objective  $\beta$ -TCP with an average particle size of 0.5 to  $2\mu\text{m}$  and flexural strength of  $\geq 1,600\text{kg/cm}^2$ , suitable for artificial aggregate or artificial fang.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-108143

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)4月25日

C 04 B 35/00  
// A 61 L 27/00S-7412-4G  
6779-4C

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称  $\beta$ -TCP 焼結体およびその製造方法

⑮ 特 願 昭62-264195

⑯ 出 願 昭62(1987)10月20日

⑰ 発 明 者 袴 塚 康 治 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリnbas光学工業株式会社内

⑱ 発 明 者 入 江 洋 之 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリnbas光学工業株式会社内

⑲ 出 願 人 オリnbas光学工業株式会社 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 坪 井 淳 外2名

## 明 細 書

## 〔従来の技術〕

## 1. 発明の名称

 $\beta$ -TCP 焼結体およびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 平均粒径が0.5  $\mu$ m ~ 2  $\mu$ m の均一な粒径を持つ粒子からなり、曲げ強度が1600 Kg/cm以上であることを特徴とする $\beta$ -TCP 焼結体。

(2) メカノケミカル法で合成されたリン酸3カルシウムを、750℃で10時間焼成して粉碎し、Ca/P比が1.5で粒子径が0.5  $\mu$ m以下の微粉末とした後、10%ポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液を加えてスラリー化したものを所定形状の型に流し込み、1日以上室温で乾燥させた後、1時間に100℃の割合で昇温し、1000~1130℃で1時間焼結したことを特徴とする $\beta$ -TCP 焼結体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、人工骨材料や人工歯根として有用な $\beta$ -TCP 焼結体およびその製造方法に関する。

近年、人工骨等のインプラントの研究が盛んに行なわれている。特に骨との親和性に優れ、しかも機械的強度が高く、従って長期にわたって使用可能な人工骨を実現し得る材料の研究が活発に行なわれている。その中の代表的な材料の一つに $\beta$ -TCP 焼結体がある。この焼結体の原料となる $\beta$ -TCPは骨の無機質の構成要素に近く、吸収性があるため、骨置換速度の速い材料として知られている。しかし、この $\beta$ -TCPのみからなる純粋な $\beta$ -TCP 焼結体は、骨材料として用いるには機械的強度がやや低く、インプラント後に骨折してしまうおそれがある。そこで $\beta$ -TCP粉末に $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 等の添加剤および他の補強材を混合することによって $\beta$ -TCPの機械的強度の向上および焼結性の改善をはかったものが提案されている。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、上記の添加剤および補強材自体は生体親和性(結合性)を有していない。従って

$\beta$ -TCP 粉末に添加剤や補強材を混ぜると、当然ながら焼結体全体としての生体親和性が低下してしまう。

高強度な  $\beta$ -TCP 焼結体を得るためには、素材ができるだけ粒子の細かい微粉末であることが望ましく、しかも他のリン酸化合物が少ない程、粒成長が起きにくい。しかし従来より製造されている湿式法により合成された  $\beta$ -TCP 粉末は、比較的高純度ではあるが、沈殿生成温度、溶液濃度、PH、熟成時間等の調整が難しく、これらの制御が不十分であると、第2相として HAP、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CaO}$  等が共存してしまう。この不純物が原因となって焼結の際に粒成長等を引き起し、機械的強度が低下する。またスリップキャスト法で  $\beta$ -TCP の成形体を得ようとするとき、キャスト後、十分乾燥しないで焼結すると焼成時に水分蒸発時の収縮が歪となって現われ、急激に蒸発した場合には表面に傷が形成される。この表面傷が曲げ強度を劣化させる一因となる場合もある。

#### 〔作用〕

このような手段を講じたことにより、機械的強度が高く、これまで機械的強度が不足であったために使用できなかった部位への使用を可能とし、かつ生体親和性も良く、十分に生体の骨として置換可能な  $\beta$ -TCP 焼結体を得られる。

#### 〔実施例〕

##### 「 $\beta$ -TCP 微粉末の調整」

超高純度  $\text{CaCO}_3$  を 0.05 mol、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を 0.1 mol それぞれ秤量して、加温した純水 200 ml とジルコニア製ボール 500 g と共にジルコニア製ボールミルポットに入れる。そして 24 時間程度ボールミルにて粉碎・反応させ、そのスラリーを 80℃ で乾燥させる。これをメノウ乳鉢で粉碎した後、高純度アルミナ製箱に入れ、「100℃/時間」の速度で一次粒子として結晶性を示す 750℃ まで昇温して 10 時間焼成する。そして冷却した後、取出して原料粉とする。この粉末は高純度かつ粒子径 0.5  $\mu\text{m}$  以下の微粉末である。

そこで本発明は、機械的強度が高く、これまで機械的強度が不足であったために使用できなかった部位への使用を可能とし、かつ生体親和性も良く、十分に生体の骨として置換可能な  $\beta$ -TCP 焼結体およびその製造方法を提供することを目的とする。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

本発明は上記問題点を解決し目的を達成するために、次のような手段を講じた。すなわち、メカノケミカル法で合成されたリン酸 3 カルシウムを、750℃ で 10 時間焼成して粉碎し、 $\text{Ca}/\text{P}$  比が 1.5 で粒子径が 0.5  $\mu\text{m}$  以下の微粉末とした後、10% ポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液を加えてスラリー化したものを所定形状の型に流し込み、1 日以上室温で乾燥させた後、1 時間に 100℃ の割合で昇温し、1000~1130℃ で 1 時間焼結し、平均粒径が 0.5  $\mu\text{m}$  ~ 2  $\mu\text{m}$  の均一な粒径を持つ粒子からなり、曲げ強度が 1600  $\text{kg}/\text{cm}^2$  以上である  $\beta$ -TCP 焼結体を得るようにした。

#### 「焼結体の調整」

上記のように調整した  $\beta$ -TCP 粉末 60 g と、バインダーとして濡れ性に優れた 10% ポリアクリル酸アンモニウム水溶液 30 ml をジルコニア製ボールミルポットに入れて 1~2 時間ボールミルにて機械混合させる。この機械混合によって得られたスラリーを石膏型に流し込み、それを温度が室温、湿度が 50~60% の部屋の中で一昼夜以上放置して乾燥させ、所定の形状（例えば  $\phi 6 \times 60 \text{ mm}$  の円柱状）に成形する。なお上記乾燥は、焼成時の急激な蒸発による収縮を防止し得る程度まで行なう必要がある。成形終了後、電気炉で「100℃/時間」の速度で 950~1100℃ の所定温度まで昇温し、1 時間保持した後炉内放冷して焼結体を得る。

#### 「機械的強度の測定」

各焼結温度で焼結した焼結体について JIS: R1601 に従って行なった 3 点曲げ強度の測定結果を下表および第 1 図に示す。下表において①、②項は参考までに示した学会、文献にて発表され

たデータであり、①はM. JARCHO, R. L. SALSURY, M. B. THOMAS, R. H. DOREMUS 「Synthesis and fabrication of  $\beta$ -tricalcium phosphate (whitlockite) ceramics for potential prosthetic applications.」 J. Mat. Sci 14 (1979) 142-50に示されている $\beta$ -TCP焼結体のデータ、②は鳥山崇弘、川村資三、長江肇 昭和62年度窯系協会年会予稿集「 $\beta$ -リン酸3カルシウム焼結体の強度に対する $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ の複合添加効果」P. 945-946に示されている $\beta$ -TCP焼結体のデータである。

焼 結 温 度 °C	1000	1030	1050	1080	1100	1130	1170	①	②
曲げ強度 Kg/cm <sup>2</sup>	1640	1820	2016	2080	2035	1870	820	1570	1340

なお、本発明は前記実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々変形実施可能であるのは勿論である。

#### 〔発明の効果〕

本発明によれば、メカノケミカル法で合成されたリン酸3カルシウムを、750°Cで10時間焼成して粉砕し、Ca/P比が1.5で粒子径が0.5 $\mu\text{m}$ 以下の微粉末とした後、10%ポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液を加えてスラリー化したものを所定形状の型に流し込み、1日以上室温で乾燥させた後、1時間に100°Cの割合で昇温し、1000~1130°Cで1時間焼結し、平均粒径が0.5 $\mu\text{m}$ ~2 $\mu\text{m}$ の均一な粒径を持つ粒子からなり、曲げ強度が1600 Kg/cm<sup>2</sup>以上である $\beta$ -TCP焼結体を得るようにしたので、機械的強度が高く、これまで機械的強度が不足であったために使用できなかった部位への使用を可能とし、かつ生体親和性も良く、十分に生体の骨として置換可能な $\beta$ -TCP焼結体およびその製造方法を提供できる。

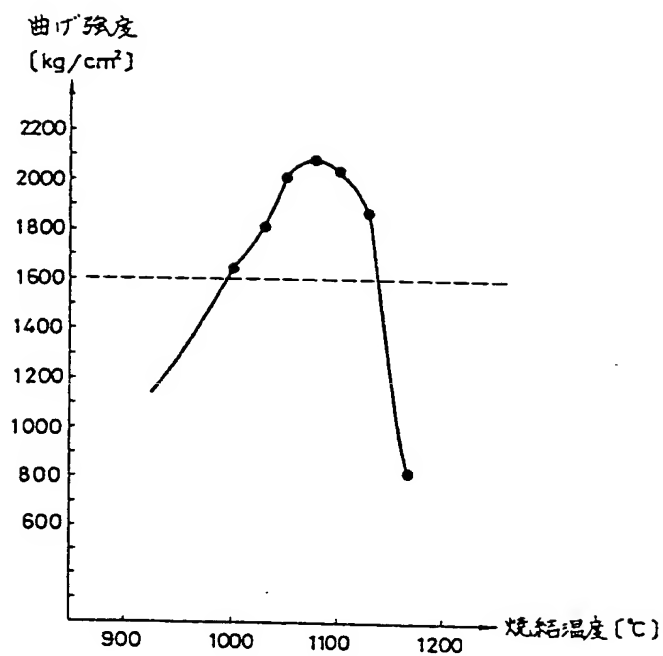
第1図に示すように焼結温度範囲約1000°C~1130°Cにおいて人工骨として使用可能な曲げ強度すなわち1600 Kg/cm<sup>2</sup>以上という値が得られた。さらに1030~1130°Cの範囲においては、曲げ強度1800 Kg/cm<sup>2</sup>以上という高い値が得られた。人間の骨の中で最も強度の高い骨である緻密骨の曲げ強度は1900 Kg/cm<sup>2</sup>とされている。本実施例による $\beta$ -TCP高強度焼結体の曲げ強度は、条件如何によっては上記緻密骨の曲げ強度とほぼ同じか、あるいはそれ以上となり、人工骨として十分な強度を有している。

このように本実施例によれば、添加剤や補強材を加えることなしに曲げ強度を増大させることができた。また本実施例で得た焼結体の微構造をSEM観察したところ、粒径は均一であり、その平均粒径は各焼結温度によって若干の幅はあるが、0.5~2 $\mu\text{m}$ 程度であることが判明した。また強度の低いものの組織は異常粒成長をしていたり、または空隙ポアの多い構造をしていることが明らかになった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による $\beta$ -TCP焼結体の3点曲げ強度の測定結果を示す図である。

出願人代理人 弁理士 坪井 淳



第 1 図